

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. Oktober 2004 (14.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/087319 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01J 37/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003497

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. April 2004 (02.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 15 215.6 3. April 2003 (03.04.2003) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
., 67056 Ludwigshafen (DE).

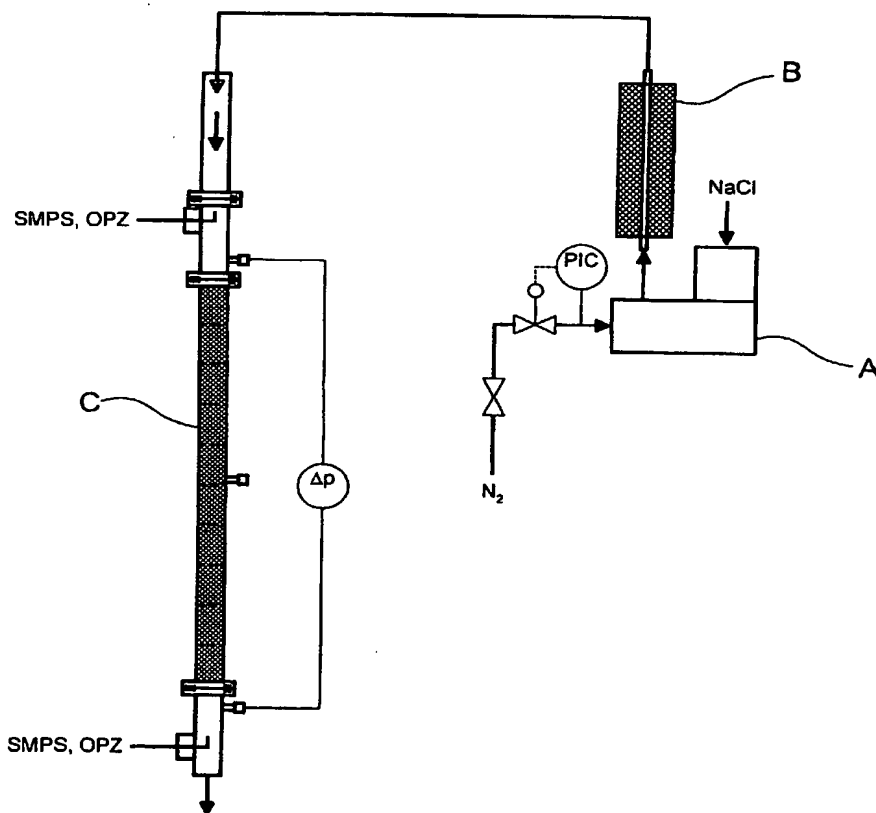
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SACHWEH, Bernd  
[DE/DE]; Grossgasse 20a, 67149 Meckenheim (DE).  
HUBER, Günther [DE/DE]; Landauer Str. 8, 67117  
Limburgerhof (DE). DUDA, Mark [DE/DE]; Pfar-  
rer-Barth-Weg 11, 67071 Ludwigshafen (DE). MATTKE,  
Torsten [DE/DE]; Talweide 12, 67251 Freinsheim (DE).  
OLBERT, Gerhard [DE/DE]; Frankenweg 11, 69221  
Dossenheim (DE).(74) Anwalt: HÖRSCHLER, Wolfram, J.; Isenbruck Bösl  
Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,  
68165 Mannheim (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: IN SITU RECOATING OF CATALYST BEDS

(54) Bezeichnung: IN-SITU NEUBESCHICHTUNG VON KATALYSATORSCHÜTTUNGEN



Reaktor leitet, die man so einstellt,

(57) Abstract: The invention relates to a method for coating internal fittings in a reactor, except for electrically heatable, at least partly open-cell foams, with a catalytically active material or a precursor therefor. According to said method, aerosol containing the catalytically active material or the precursor therefor as a dispersed phase is provided and is directed through the reactor at a speed which is set in such a way that the dispersed phase of the aerosol deposits on the internal fittings of the reactor.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Einbauten in einem Reaktor, ausgenommen die Beschichtung von elektrisch beheizbaren, zumindest teilweise offenzelligen Schaumstoffen, mit einem katalytisch aktiven Material oder einer Vorstufe hierfür, wonach man Aerosol bereitstellt, das als disperse Phase das katalytisch aktive Material oder die Vorstufe hierfür enthält, und das Aerosol mit einer Geschwindigkeit durch den

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,

ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

---

### In-situ Neubeschichtung von Katalysatorschüttungen

---

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Einbauten in einem Reaktor sowie eine Verwendung.

10

In der chemischen Verfahrenstechnik werden eine Vielzahl von Reaktionen in heterogener Katalyse durchgeführt, wobei der Katalysator vorwiegend als Feststoff, in seltenen Fällen auch als Flüssigkeit vorliegt und die Reaktanten und der Katalysator einander berührende, jedoch voneinander verschiedene Phasen sind.

15

Im Falle der heterogenen Katalyse erfolgt die Reaktion an der Oberfläche des Katalysators. Daher werden in Reaktoren zur Durchführung von heterogenkatalysierten Reaktionen Einbauten eingebracht, die eine möglichst große spezifische Oberfläche mit katalytischer Wirksamkeit aufweisen. Derartige Einbauten sind beispielsweise regellose Füllkörperschüttungen oder geordnete Packungen.

20

Füllkörperschüttungen bestehen aus einzelnen Füllkörpern, die als Vollkatalysatoren oder als geträgerte Katalysatoren ausgebildet sind. Dabei besteht bereits der einzelne Füllkörper aus katalytisch aktivem Material oder er wird durch Beschichtung eines inerten Trägers mit katalytisch aktivem Material hergestellt.

25

Es war demgegenüber Aufgabe der Erfindung, Einbauten, die bereits in Reaktoren zur Durchführung von heterogenkatalysierten Reaktionen eingebracht sind, mit katalytisch aktivem Material oder mit Vorstufen zur Bildung von katalytisch aktivem Material zu beschichten, das heißt eine in situ-Beschichtung von Einbauten in einem Reaktor zur Durchführung von heterogen katalysierten Reaktionen zu ermöglichen. Das Verfahren soll insbesondere eine Regenerierung von deaktiviertem Katalysator ermöglichen, ohne dass der

30

Katalysator hierzu ausgebaut werden muss, und somit ohne nennenswerte Standzeitverluste für den Reaktor.

35

Die Lösung besteht in einem Verfahren zur Beschichtung von Einbauten in einem Reaktor, ausgenommen die Beschichtung von elektrisch beheizbaren, zumindest teilweise offenzel-

ligen Schaumstoffen, mit einem katalytisch aktiven Material oder einer Vorstufe hierfür, wonach man ein Aerosol bereitstellt, das als disperse Phase das katalytisch aktive Material oder die Vorstufe hierfür enthält, und das Aerosol mit einer Geschwindigkeit durch den Reaktor leitet, die man so einstellt, dass sich die disperse Phase des Aerosols an den Einbauten im Reaktor abscheidet.

Es wurde überraschend gefunden, dass es möglich ist, Einbauten in einem Reaktor zur Durchführung von heterogen katalysierten Reaktionen ohne zeit- und kostenaufwändigen Ausbau derselben im Reaktor selbst mit katalytisch aktivem Material oder einer Vorstufe zur Herstellung von katalytisch aktivem Material zu beschichten.

Dazu muss zunächst ein Aerosol bereitgestellt werden, das als disperse Phase das katalytisch aktive Material oder eine Vorstufe hierfür enthält. Als Aerosole werden im Allgemeinen kolloide Systeme aus Gasen mit darin verteilten kleinen festen oder flüssigen Partikeln mit einer Partikelgröße bis zu 10 µm bezeichnet. Als disperse Phase für das Aerosol wird das für die jeweilige Reaktion entsprechende katalytisch aktive Material ausgewählt, das in der Regel als Feststoff vorliegt. Dabei handelt es sich in der Regel nicht um reine Stoffe, da die meisten technischen Katalysatoren Misch- oder Mehrstoffkatalysatoren sind, das heißt neben der katalytisch wirksamen Substanz noch weitere Zusätze enthalten. Solche Zusätze können beispielsweise sogenannte Promotoren sein, welche die Katalysatorwirkung stärken. Zusätze können auch als sogenannte strukturelle Verstärker eine Sinterung mit einer damit verbundenen Verkleinerung der Oberfläche verhindern oder als Bindemittel wirken. Es ist auch möglich, anstelle von katalytisch wirksamen Substanzen Vorstufen hierfür einzusetzen, die erst in weiteren Verfahrensschritten in die katalytisch aktive Form übergeführt werden.

Das Aerosol kann vorteilhaft, ausgehend von dem als Feststoff vorliegenden katalytisch aktiven Material oder einer Vorstufe hierfür, das als Feststoff vorliegt, durch trockene Zerkleinerung desselben, bevorzugt in Stufen, und zwar durch Vorzerkleinerung, beispielsweise in einer Hammermühle und Feinstzerkleinerung in einer Strahlmühle, Dosierung, beispielsweise über einen Bürstendosierer, und Dispergieren des zerteilten Materials in einen Inertgasstrom, bevorzugt Stickstoff, erzeugt werden. Die Dosierung des katalytisch aktiven Materials in den Inertgasstrom soll bevorzugt in der Weise erfolgen, dass eine obere Beladungsgrenze des Aerosols mit disperser Phase, bei der das Aerosol noch pneumatisch förderbar ist, nicht überschritten wird.

Eine weitere, häufig eingesetzte Herstellungsmethode für Aerosole ist die Zerstäubung einer flüssigen Phase, die einen Feststoff in Lösung oder in Suspension enthalten kann oder die Zerstäubung einer Emulsion mittels Düsen. Dabei werden grobe Partikel, das heißt mit einer Partikelgröße oberhalb von etwa 10 µm, durch Trägheitsabscheidung abgetrennt und  
5 die feinen Partikel in einen Inertgasstrom eingedüst. Das flüssige Dispersionsmittel beziehungsweise Lösungsmittel wird vorzugsweise verdampft, insbesondere durch Trocknung oder durch Überhitzung.

Darüber hinaus sind auch weitere Verfahren zur Aerosolerzeugung einsetzbar, beispielsweise Desublimation aus der Gasphase, Flammensynthese oder Ultraschallzerstäubung.  
10

Bevorzugt werden Aerosole mit einer Partikelgröße der dispersen Phase im Bereich von 0,1 bis 10 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 5 µm, erzeugt.

Das Aerosol wird nun durch den Reaktor geleitet, wobei man die Geschwindigkeit des Aerosols in der Weise einstellt, dass sich die disperse Phase an den Einbauten im Reaktor abscheidet. Die hierfür geeignete Aerosolgeschwindigkeit kann der Fachmann auf der Grundlage der bekannten Abscheidemechanismen unter Berücksichtigung der Partikelei-  
15 genschaften der dispersen Phase, insbesondere Partikelgrößenverteilung, Dichte, Form, elektrostatische Aufladung und Anteil der dispersen Phase im Aerosol bestimmen. Die wirksamen Abscheidemechanismen sind in der Fachliteratur beschrieben, beispielsweise in S. Löffler „Staubabscheiden“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1988. Die Abscheidung kann aufgrund von Partikelträgheit, Diffusionsbewegung der Teilchen in Folge Brown-  
20 scher Bewegung und Turbulenz, Sperreffekte, Schwerkraft und elektrostatischen Kräften erfolgen.  
25

Bevorzugt stellt man beim erfindungsgemäßen Verfahren die Leerrohrgeschwindigkeit des Aerosols im Bereich von 0,1 bis 10 m/s, besonders bevorzugt von 0,2 bis 4 m/s, weiter bevorzugt von 0,2 bis 2 m/s, ein.  
30

Der Begriff Leerrohrgeschwindigkeit bezeichnet dabei in bekannter Weise den Quotient aus dem Volumenstrom des Aerosols und der freien Querschnittsfläche des durchströmten Reaktors. Unter der freien Querschnittsfläche ist die für das Aerosol zugängliche Querschnittsfläche zu verstehen, das heißt Einbauten werden nicht zur freien Querschnittsfläche  
35 gerechnet.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können grundsätzlich alle Arten von Einbauten in Reaktoren beschichtet werden.

5 Bevorzugt kann es sich hierbei um Einbauten aus gegeneinander beweglichen Formkörpern handeln, die insbesondere als Festbett, als Wirbelschicht oder als Wanderbett vorliegen können.

10 Die zu beschichtenden Einbauten können auch als konsolidiertes, poröses, zumindest teilweise offenporiges System vorliegen, insbesondere als Gewebe, Gestrick, Geflecht oder als Schaumstoff, wobei elektrisch beheizbare Schaumstoffe ausgeschlossen sind. Vorliegend als konsolidiert ein System bezeichnet, dass aus einem durchgängig verbundenen Feststoff gebildet ist, der nur irreversibel in Einzelteile getrennt werden kann.

15 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können auch Einbauten mit geordneten Strömungskanälen beschichtet werden, insbesondere geordnete Packungen oder Monolithe. Die geometrische Form der Strömungskanäle ist dabei grundsätzlich nicht eingeschränkt, möglich sind beispielsweise runde oder eckige Querschnitte derselben.

20 Die zu beschichtenden Einbauten können auch Rohre sein, insbesondere Rippenrohre, durch die ein Wärmeträger geleitet wird.

25 In vielen Anwendungsfällen liegt das auf den Einbauten abgeschiedene katalytisch aktive Material bereits in fertiger Form vor, in der ohne weitere Nachbehandlung die heterogen katalysierte Reaktion durchgeführt werden kann. In diesen Fällen ist in der Regel eine Haftung der abgeschiedenen dispersen Phase des Aerosols über van der Waals-Kräfte ausreichend. Es kann jedoch auch möglich sein, dass die abgeschiedene disperse Phase anschließend weiteren Verfahrensschritten unterworfen wird, insbesondere dass sie aktiviert, fixiert und/oder kalziniert wird.

30 Es ist auch möglich, die Beschichtung mit Aerosol mehrlagig auszubilden, wobei die einzelnen, übereinander aufgetragenen Lagen gleich oder unterschiedlich sein können. Es ist beispielsweise möglich, zunächst eine Grundschicht als Haftschrift über ein geeignetes Aerosol und anschließend das eigentliche katalytisch aktive Material, insbesondere in einer Monoschicht, aufzubringen.

35

Es kann auch vorteilhaft sein, die zu beschichtenden Einbauten vor der Durchleitung des Aerosols vorzubehandeln, insbesondere elektrostatisch aufzuladen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Erstbeschichtung von Einbauten in Reaktoren durchgeführt werden.

- 5 Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es jedoch, dass es sich zur Reaktivierung von deaktivierten Katalysatoren in situ, das heißt ohne zeit- und kosten-  
aufwändigen Ausbau derselben aus dem Reaktor, eignet. Dadurch werden Katalysatorkos-  
ten eingespart sowie Kosten durch den Produktionsausfall infolge des Stillstands des Reak-  
tors während des Katalysatorwechsels und Kosten für den Aus- und Einbau des Katalysa-  
10 tormaterials.

- Das Einfüllen von katalytischen Füllkörperschüttungen in Reaktionsrohre, sogenannten  
Kontaktrohren, ist in der Regel sehr aufwändig, insbesondere wenn aufgrund des Reakti-  
onsprofils unterschiedlich zusammengesetzte Mischungen aus inertem Material und aktiver  
15 Katalysatorsubstanz über die Länge des Kontaktrohrs verteilt eingefüllt werden müssen.  
Auch muss in Reaktoren mit einer Vielzahl von Kontaktrohren ein Druckverlustabgleich  
der Kontaktrohre erfolgen, um eine gleichmäßige Durchströmung aller Kontaktrohre zu  
gewährleisten. Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird durch die Reaktivierung von de-  
aktiviertem Katalysatormaterial in situ dieser Aufwand für die Neubefüllung von Kontakt-  
20 rohren vermieden.

Vorteilhaft können für den Transport des Aerosols die bereits installierten Anlagenteile,  
insbesondere der Verdichter, genutzt werden.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders geeignet zur Verwendung in Reaktoren zur  
Durchführung von Oxidations- und Dehydrierreaktionen, bevorzugt zur Synthese von Ma-  
leinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Acrolein, (Meth)acrylsäure oder Ethylenoxid.

- Die Erfindung wird im Folgenden anhand einer Zeichnung sowie von Ausführungsbeispi-  
30 len näher erläutert.

Es zeigen im Einzelnen:

- 35 Figur 1 die Prinzipsskizze einer Labor-Versuchsanlage zur Beschichtung einer Füll-  
körperschüttung,

Figur 2 die graphische Darstellung der Partikelgrößenverteilung für ein Natriumchlorid-Testaerosol (Kurve I) bzw. für ein Aerosol mit einem Katalysator zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid als disperser Phase,

5 Figur 3 eine graphische Darstellung der prozentualen Anteile von abgeschiedenem Natriumchlorid pro Segment der Füllkörperkolonne und

Figuren 4a

und 4b analoge graphische Darstellungen wie in Figur 3, jedoch auf Füllkörpern mit  
10 anderen geometrischen Abmessungen.

Die in Fig. 1 dargestellte Versuchsanordnung umfasst einen Collision-Aerosolgenerator A, in dem eine wässrige Natriumchloridlösung, NaCl, in bekannter Weise über eine Zweistoffdüse mittels eines Stickstoffstroms, N<sub>2</sub>, zerstäubt wird. Dabei werden grobe Tropfen  
15 durch Einwirkung der Schwerkraft und Impaktion abgeschieden, feinere Tropfen treten mit dem Inertgasstrom aus dem Collision-Aerosolgenerator A aus und werden im nachgeschalteten Diffusionstrockner B getrocknet unter Ausbildung eines Natriumchloridaerosols mit fester disperser Phase. Das so erzeugte Aerosol wird zur Messung der Partikelkonzentration und Partikelgrößenverteilung durch zwei Partikelzähler geleitet, und zwar einen optischen Partikelzähler, OPZ, mit einem Messbereich von 0,2 bis 20 µm sowie einen Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS, mit einem Messbereich von etwa 15 bis 800 nm.  
20

Es wurde ein optischer Partikelzähler (OPZ) der Palas GmbH, Karlsruhe eingesetzt, mit den folgenden technischen Daten:

25

Absaugvolumenstrom:	variabel bis ca. 300 l/h,
Druckbereich:	bis 100 mbar,
Temperaturbereich:	0 bis 100°C, und
Messbereich:	0,2 bis 20 µm; bis 10 <sup>5</sup> Partikel pro cm <sup>3</sup>

30

Charakteristisch für die Funktionsweise aller optischen Partikelzähler ist die Abgrenzung eines kleinen, homogen beleuchteten Messvolumens, durch das sich die Partikeln einzeln bewegen müssen. Die Intensität des Streulichts, das sie hierbei aussenden, ist ein Maß für die Partikelgröße. Die Zuordnung von Streulichtintensität und Partikelgröße erfolgt dabei  
35 durch eine experimentelle Kalibrierung mit einem Prüfaerosol. Darüber hinaus werden die Partikel gezählt, woraus die Anzahlkonzentration berechnet werden kann.



Zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilung und Partikelkonzentration im Nanometerbereich (15 bis 800 nm) wurde das Aerosol zusätzlich durch einen Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) der TSI Inc., St. Paul, USA geleitet, mit folgenden technischen Daten:

- 5    Absaugvolumenstrom:        typischerweise 18 l/h,  
      Druckbereich:            bis 100 mbar,  
      Temperaturbereich:       0 bis 100°C, und  
      Messbereich:            15 bis 800 nm; bis  $10^8$  Partikel/cm<sup>3</sup>
- 10   Das Messprinzip des SMPS beruht auf einer elektrostatischen Klassierung in monodisperse Größenfraktionen, die anschließend zur Messung der Anzahlkonzentration durch einen Kondensationspartikelzähler geleitet werden. Durch Veränderung der am Klassiergerät angelegten Spannung werden die vom Gerät erfassten Partikelgrößenfraktionen verändert.
- 15   Der so charakterisierte Aerosolstrom wurde anschließend durch ein Glasrohr mit 1 m Länge und 26 mm Innendurchmesser durchgeleitet. Im Glasrohr waren hintereinander 10 Horden gleicher Länge angeordnet, die jeweils die Füllkörperschüttung enthielten. Die Horden sind nach dem Versuch einzeln aus dem Glasrohr entnehmbar, wodurch es möglich ist, die jeweils abgeschiedene Aerosolmenge zu bestimmen. Der aus dem Glasrohr austretende
- 20   Aerosolstrom wurde wieder mittels eines optischen Partikelzählers, OPZ, sowie eines SMPS charakterisiert.

Fig. 2 zeigt die mit dem optischen Partikelzähler gemessene Partikelgrößenverteilung für das Aerosol vor der Durchleitung durch das Glasrohr mit Füllkörperschüttung und zwar die

25   gemessene Anzahlanteilsummenverteilung,  $Q_{0(x)}$  in %, in Abhängigkeit von der Partikelgröße in  $\mu\text{m}$ .

Die obere Kurve I zeigt die Partikelgrößenverteilung für ein Natriumchlorid-Testaerosol mit einer Feststoffkonzentration im Aerosol von  $285 \text{ mg/m}^3$ , das aus einer Natriumchlorid-

30   Ausgangslösung erhalten wurde. Die untere Kurve II zeigt die gemessene Partikelgrößenverteilung für ein Aerosol, das als disperse Phase den für die katalytische Oxidation zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid üblicherweise eingesetzten Katalysator auf Vanadium-Phosphor-Sauerstoff-Basis enthielt.

35   Die Figur 3 zeigt die Versuchsergebnisse der nachfolgend beschriebenen Versuche V1 bis V4, und zwar die relative Abscheidemenge E (Abscheidemenge pro Segment bezogen auf

die gesamte abgeschiedene Menge) in % für jedes der n Segmente 1 bis 10 der Füllkörperschüttung.

- 5 Analog zeigen die Fig. 4a und 4b die Versuchsergebnis der nachstehend beschriebenen Versuche V5 bzw. V6, und zwar ebenfalls die relative Abscheidemenge E in % für jedes der n Segmente 1 bis 10 der Füllkörperschüttung.

### Ausführungsbeispiele

- 10 Es wurden Laborversuche zur Bestimmung der Abscheidung von Aerosolen in einer Füllkörperschüttung mit einer in Fig. 1 dargestellten Versuchsanordnung durchgeführt.

- 15 Als Füllkörper wurden ringförmige Steatit-Tabletten eingesetzt, und zwar für die Versuche V1 bis V4 mit den für den Katalysatorträger zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid typischen Maßen 5 x 3 x 2 (Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser), bzw. in den Versuche V5 und V6 mit den für den Katalysator zur Herstellung von Methacrylsäure typischen Maßen von 8 x 6 x 5 (Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser).

- 20 In allen Versuchen V1 bis V6 wurde ein Natriumchlorid-Testaerosol eingesetzt.

Nach Durchströmung der Füllkörperschüttung durch das Aerosol wurde das abgeschiedene Natriumchlorid von jedem Segment einzeln abgewaschen und die abgeschiedene Natriumchloridmenge durch Leitfähigkeitsmessung bestimmt.

- 25 Durch Messung der Partikelgrößenverteilung und Anzahlkonzentration vor und nach Durchströmung der Füllkörperschüttung kann der Anteil des abgeschiedenen Aerosols über die gesamte Länge der Schüttung nach Partikelgrößenklassen bestimmt werden.

- 30 In den Versuchen V1 bis V4 wurden ringförmige Steatit-Tabletten mit den Maßen 8 x 6 x 5 (Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser), entsprechend den Abmessungen des üblichen Katalysators für die Herstellung von Methacrylsäure eingesetzt.

- 35 In der nachfolgenden Tabelle sind die Konzentrationen der Natriumchlorid-Ausgangslösung, in Gew.-%, aus der die Natriumchlorid-Testaerosole im Collision-Aerosolgenerator erzeugt wurden, sowie die Aerosolgeschwindigkeiten, in m/s, aufgeführt:

Versuche	V1	V2	V3	V4
Konzentration Natriumchlorid-Ausgangslösung, in Gew.-%	1 Gew.-%	1 Gew.-%	5 Gew.-%	5 Gew.-%
Aerosol-Geschwindigkeit, in m/s	1 m/s	2 m/s	1 m/s	2 m/s

Die Versuchsergebnisse sind in Figur 3 dargestellt, und zwar jeweils die relative Abschei-  
 demenge E in % für jedes der n Segmente 1 bis 10. Dabei stellt die vorderste, mit V1 be-  
 zeichnete Balkenreihe die Ergebnisse des Versuchs V1 und analog die dahinterliegenden  
 Balkenreihen V2 bis V4 jeweils die Ergebnisse für die Versuche V2 bis V4 dar. Die Ver-  
 suche zeigen, dass die Abscheidung in Form einer Exponentialkurve erfolgt, wobei die Ex-  
 potentialkurve mit zunehmender Konzentration der Natriumchlorid-Ausgangslösung sowie  
 Aerosolgeschwindigkeit steiler wird.

In den Versuchen V5 und V6 wurden ringförmige Steatit-Tabletten mit anderen geometri-  
 schen Abmessungen, und zwar den Abmessungen 5 x 3 x 2 (Außendurchmesser x Höhe x  
 Innendurchmesser); entsprechend den Abmessungen des üblichen Katalysators für die oxi-  
 dative Herstellung von Maleinsäureanhydrid, eingesetzt.

Der Gesamtabscheidegrad in V5 bestimmt durch Differenzmessung vor und nach der Füll-  
 körperschüttung mittels optischer Partikelzähler betrug 50 %. Es wurden ringförmige Stea-  
 tit-Tabletten mit den Maßen 5 x 3 x 2 (Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser)  
 eingesetzt und ein Natriumchlorid-Testaerosol, das ausgehend von einer 1 %igen Natrium-  
 chlorid-Ausgangslösung erhalten wurde. Die Aerosol-Leerrohrgeschwindigkeit betrug 1,74  
 m/s

Die Abscheidehäufigkeit pro Segment der Füllkörperschüttung ist in Fig. 4a dargestellt. Im  
 Versuch V6 wurden Füllkörper mit derselben Geometrie eingesetzt, es wurde jedoch von  
 einer niedrigeren Konzentration der Natriumchlorid-Ausgangslösung ausgegangen, und  
 zwar von einer 0,5 Gew.-%igen Natriumchlorid-Lösung. Die Aerosol-  
 Leerrohrgeschwindigkeit betrug 0,93 m/s. Der Gesamtabscheidegrad, gemessen mittels  
 optischer Partikelzähler, analog zu Versuch V5, betrug 10 %.

Der Vergleich der Versuche V5 und V6 zeigt, dass je nach Anforderungen, unterschiedliche Verteilungen der abgeschiedenen Partikel über die Länge der Schüttung erreicht werden können. In Versuch V6 wurde beispielsweise eine nahezu gleichförmige Abscheidung über die gesamte Länge der Füllkörperschüttung erreicht.

### Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Beschichtung von Einbauten in einem Reaktor, ausgenommen die Beschichtung von elektrisch beheizbaren, zumindest teilweise offenzelligen Schaumstoffen, mit einem katalytisch aktiven Material oder einer Vorstufe hierfür, wonach man ein Aerosol bereitstellt, das als disperse Phase das katalytisch aktive Material oder die Vorstufe hierfür enthält, und das Aerosol mit einer Geschwindigkeit durch  
10 den Reaktor leitet, die man so einstellt, dass sich die disperse Phase des Aerosols an den Einbauten im Reaktor abscheidet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Aerosol mit einer Geschwindigkeit im Bereich von 0,1 bis 10 m/s, bevorzugt im Bereich von 0,2  
15 bis 4 m/s, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 m/s durch den Reaktor leitet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die disperse Phase des Aerosols eine Partikelgröße im Bereich von 0,1 bis 10  $\mu\text{m}$ , bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 5  $\mu\text{m}$  aufweist.  
20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das Aerosol durch trockene Zerkleinerung eines Feststoffkatalysators oder einer Vorstufe für einen Feststoffkatalysator, insbesondere auf eine Partikelgröße im Bereich von 0,1 bis 10  $\mu\text{m}$ , bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 5  $\mu\text{m}$ , Dosierung und Dispergieren  
25 in einen Inertgasstrom, insbesondere in einen Stickstoffstrom, erzeugt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das Aerosol durch Zerstäubung mittels Düsen einer gegebenenfalls erhitzten Flüssigkeit oder eines Flüssigkeitsgemisches, oder einer gegebenenfalls überhitzten Lösung,  
30 Suspension oder Emulsion erzeugt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Einbauten aus gegeneinander beweglichen Formkörpern gebildet sind, die bevorzugt als Festbett, als Wirbelschicht oder als Wanderbett vorliegen.  
35
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Einbauten als konsolidiertes, poröses System vorliegen, insbesondere als Gewebe, Ge-

Gestrick, Geflecht oder als Schaumstoff, ausgenommen elektrisch beheizbare Schaumstoffe.

- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch Einbauten mit geordneten Strömungskanälen, wobei die Einbauten insbesondere geordnete Packungen oder Monolithe sind.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Einbauten Rohre, insbesondere Rippenrohre sind, durch die ein Wärmeträger geleitet wird.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die auf den Einbauten im Reaktor abgeschiedene disperse Phase weiteren Verfahrensschritten unterworfen wird, insbesondere fixiert, aktiviert und/oder kalziniert wird.
- 20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Erstbeschichtung ist.
- 25 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Reaktivierung von Katalysatormaterial auf der Oberfläche von Einbauten in einem Reaktor ist.
13. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Beschichtung von Einbauten in Reaktoren zur Durchführung von heterogenen Gasphasenreaktionen, insbesondere von Oxidations- oder Dehydrierreaktionen, bevorzugt zur Synthese von Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Acrolein, (Meth)acrylsäure oder Ethylenoxid.

FIG. 1

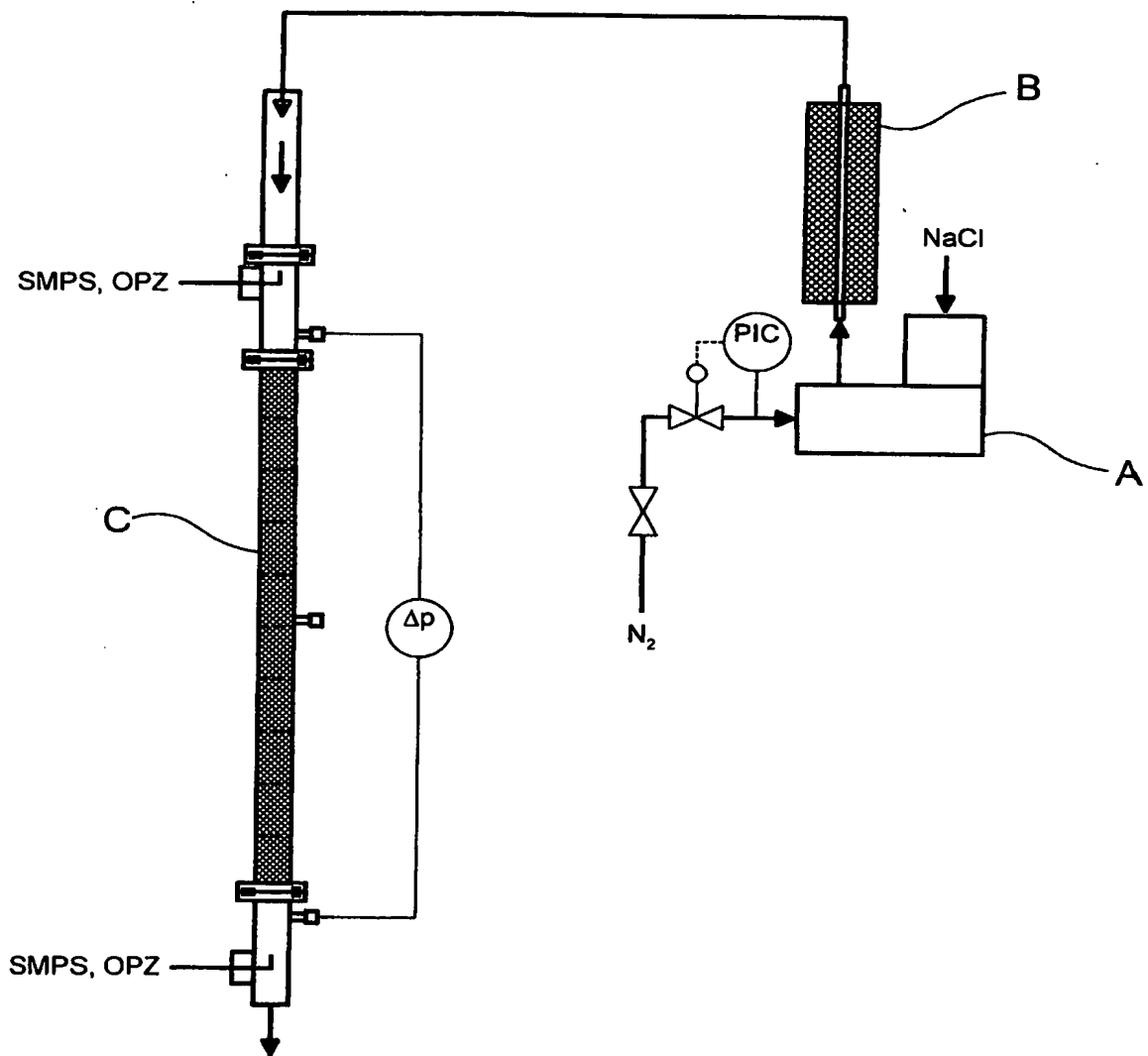


FIG.2

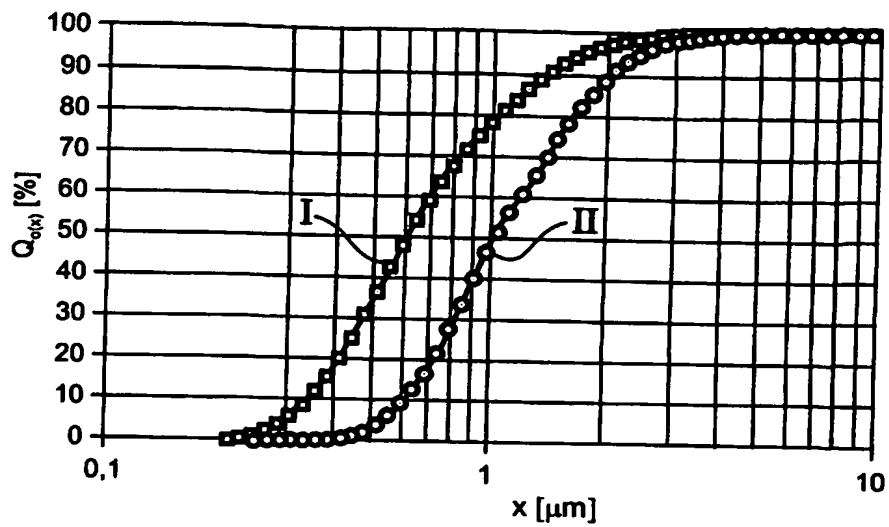


FIG.3

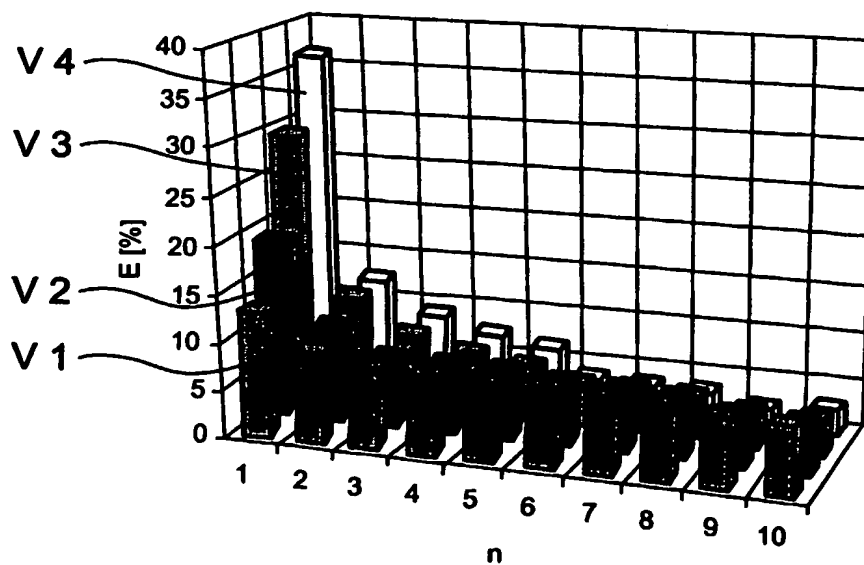




FIG.4a

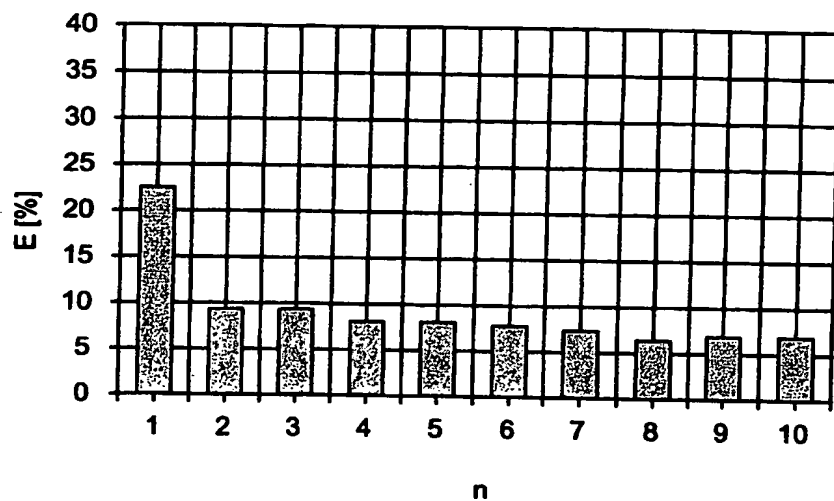
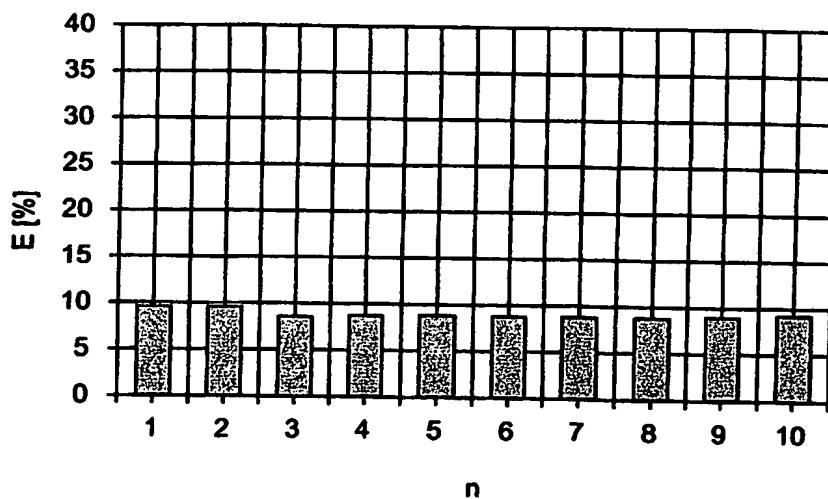


FIG.4b



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B01J37/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	US 5 821 187 A (ZAHN WOLFGANG ET AL) 13 October 1998 (1998-10-13) the whole document	1-13
Y	EP 0 574 173 A (LITTMAN HOWARD ;MORGAN MORRIS H III (US); JOVANOVIC STEVAN DJ (US)) 15 December 1993 (1993-12-15) page 2, line 1 -page 2, line 29 page 6, line 14 -page 6, line 16	1-13
P, X	WO 03/080893 A (JUERGENSEN HOLGER ;AIXTRON AG (DE); HEUKEN MICHAEL (DE)) 2 October 2003 (2003-10-02) page 12, line 15 -page 13, line 5 -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 June 2004

Date of mailing of the international search report

05/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwallier, J-M

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 2004/036004 A (BOSCH GMBH ROBERT ;SCHALLER JOHANNES (DE); LUEDERS HARMUT (DE); MA) 29 April 2004 (2004-04-29) page 5, line 29 -page 5, line 35 page 6, line 19 -page 6, line 20 -----	1-5, 7, 8, 10-13
A	US 2002/029955 A1 (BISWAS PRATIM ET AL) 14 March 2002 (2002-03-14) -----	
T	DE 102 40 605 A (FAGERDALA DEUTSCHLAND GMBH) 26 February 2004 (2004-02-26) -----	

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5821187	A	13-10-1998	DE 19507219 C1 FR 2731164 A1 GB 2298375 A ,B IT RM960135 A1 US 6099644 A	15-05-1996 06-09-1996 04-09-1996 28-08-1997 08-08-2000
EP 0574173	A	15-12-1993	US 5254168 A AT 135260 T CA 2096924 A1 DE 69301774 D1 DE 69301774 T2 EP 0574173 A1 JP 6047321 A	19-10-1993 15-03-1996 05-12-1993 18-04-1996 24-10-1996 15-12-1993 22-02-1994
WO 03080893	A	02-10-2003	DE 10212923 A1 WO 03080893 A1	08-01-2004 02-10-2003
WO 2004036004	A	29-04-2004	DE 10247987 A1 WO 2004036004 A1	29-04-2004 29-04-2004
US 2002029955	A1	14-03-2002	NONE	
DE 10240605	A	26-02-2004	DE 10240605 A1	26-02-2004

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 B01J37/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,Y	US 5 821 187 A (ZAHN WOLFGANG ET AL) 13. Oktober 1998 (1998-10-13) das ganze Dokument	1-13
Y	EP 0 574 173 A (LITTMAN HOWARD ;MORGAN MORRIS H III (US); JOVANOVIC STEVAN DJ (US)) 15. Dezember 1993 (1993-12-15) Seite 2, Zeile 1 -Seite 2, Zeile 29 Seite 6, Zeile 14 -Seite 6, Zeile 16	1-13
P,X	WO 03/080893 A (JUERGENSEN HOLGER ;AIXTRON AG (DE); HEUKEN MICHAEL (DE)) 2. Oktober 2003 (2003-10-02) Seite 12, Zeile 15 -Seite 13, Zeile 5	1
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Juni 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/07/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schwallier, J-M

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 2004/036004 A (BOSCH GMBH ROBERT ; SCHALLER JOHANNES (DE); LUEDERS HARMUT (DE); MA) 29. April 2004 (2004-04-29) Seite 5, Zeile 29 -Seite 5, Zeile 35 Seite 6, Zeile 19 -Seite 6, Zeile 20 ---	1-5, 7, 8, 10-13
A	US 2002/029955 A1 (BISWAS PRATIM ET AL) 14. März 2002 (2002-03-14) ---	
T	DE 102 40 605 A (FAGERDALA DEUTSCHLAND GMBH) 26. Februar 2004 (2004-02-26) -----	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5821187	A	13-10-1998	DE 19507219 C1	15-05-1996
			FR 2731164 A1	06-09-1996
			GB 2298375 A ,B	04-09-1996
			IT RM960135 A1	28-08-1997
			US 6099644 A	08-08-2000
EP 0574173	A	15-12-1993	US 5254168 A	19-10-1993
			AT 135260 T	15-03-1996
			CA 2096924 A1	05-12-1993
			DE 69301774 D1	18-04-1996
			DE 69301774 T2	24-10-1996
			EP 0574173 A1	15-12-1993
			JP 6047321 A	22-02-1994
WO 03080893	A	02-10-2003	DE 10212923 A1	08-01-2004
			WO 03080893 A1	02-10-2003
WO 2004036004	A	29-04-2004	DE 10247987 A1	29-04-2004
			WO 2004036004 A1	29-04-2004
US 2002029955	A1	14-03-2002	KEINE	
DE 10240605	A	26-02-2004	DE 10240605 A1	26-02-2004